

Partial Translation of Exhibit 10 (Japanese Patent Provisional Publication No. 7-100329

(19) Japan Patent Office  
(11) Japanese patent provisional publication No. 7-100329  
(43) Date of Publication: April 18, 1995  
(21) Patent Application No. 5-246818  
(22) Filing date: October 1, 1993  
(72) Inventor: BECHTHOLD, HORST and SCHULTE, WOLFGANG  
(71) Applicant: BARUTAA & CO AG  
(74) Representative: Tosho YANO and other, Patent attorneys

(54) [Title of the invention] Smoke extraction  
desulfurizing method

(57) [Abstract]

[Object] It is to provide a smoke extraction desulfurizing method which can simplify facilities.

[Construction] A sulfur oxide in a waste gas is adsorbed onto active carbon while passing a waste gas through active carbon and, at the same time with this adsorption of a sulfur oxide, washing water is passed thorough the active carbon to leave an adsorbed sulfur oxide as sulfuric acid from the active carbon. In addition, sulfuric acid left from the active carbon is adjusted to pH 5.0 to 8.0 and, thereafter, is discharged. As a shape of active carbon, in order to enhance a reproduction effective, for example, shapes such as multi-leave type, a representative of which is three-leave type, macaroni type, and honeycomb are preferable.

[Claim 1] A smoke extraction desulfurizing method, which comprises adsorbing a sulfur oxide in a waste gas onto active carbon while passing a waste gas through active carbon and, at the same time with this adsorption of a sulfur oxide, passing washing water through the active carbon to make the adsorbed sulfur oxide leave as sulfuric acid from the active carbon.

[Claim 2] The smoke extraction desulfurizing method according to claim 1, wherein sulfuric acid left from the active carbon is adjusted to pH 5.0 to 8.0 and, thereafter, discharged.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-100329  
(43)Date of publication of application : 18.04.1995

(51)Int.Cl. B01D 53/50  
B01D 53/81  
B01D 53/34

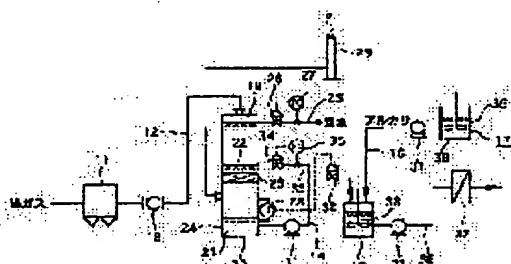
(21)Application number : 05-246818 (71)Applicant : IDEMITSU ENG CO LTD  
(22)Date of filing : 01.10.1993 (72)Inventor : ETO YUICHI  
NAKAI KUNIO  
ISHII HIROYUKI  
KOBAYASHI MASARITSU  
HAYASHI MIKITO

## (54) FLUE GAS DESULFURIZING METHOD

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a flue gas desulfurizing method with simple equipment by passing waste gases in active carbon to make SO<sub>x</sub> adsorbed and simultaneously eliminating the SO<sub>x</sub> as a sulfuric acid with washing water.

**CONSTITUTION:** A bed 23 packed with the active carbon is disposed in the prescribed position of an adsorption and desorption column 13 and the waste gases are supplied into this active carbon packed bed 23 and are lowered therein, by which the SO<sub>x</sub> is adsorbed on the active carbon. Simultaneously, the SO<sub>x</sub> adsorbed on the active carbon is eliminated as the sulfuric acid from the active carbon and the regeneration of the active carbon is executed when fresh water for washing and circulating liquid 21 for washing are lowered as the washing water in the active carbon packed bed 23. The deactivation of the active carbon with lapse of time is thus prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# 甲第10号証

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-100329

(43)公開日 平成7年(1995)4月18日

(51)Int.Cl.

B 0 1 D 53/50  
53/81  
53/34

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z A B

B 0 1 D 53/ 34

1 2 3 B

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-246818

(22)出願日

平成5年(1993)10月1日

(71)出願人 000183624

出光エンジニアリング株式会社  
東京都港区芝五丁目6番1号

(72)発明者 江藤 純一

千葉県千葉市中央区新田町37番24号 出光  
エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 中井 邦夫

千葉県千葉市中央区新田町37番24号 出光  
エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 石井 宏幸

千葉県千葉市中央区新田町37番24号 出光  
エンジニアリング株式会社内

(74)代理人 弁理士 木下 實三 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排煙脱硫方法

(57)【要約】

【目的】 設備の簡素化を図ることができる排煙脱硫方法を提供する。

【構成】 排ガスを活性炭中を通過させながら排ガス中の硫黄酸化物を活性炭に吸着させ、この硫黄酸化物の吸着と並行して、洗浄水を前記活性炭中を通過させて吸着された硫黄酸化物を硫酸として前記活性炭から脱離させる。また、活性炭から脱離された硫酸は、pH5.0~8.0に調整した後に排水する。活性炭の形状としては、再生効率を高めるため、例えば、三つ葉型に代表される多葉型、マカロニ型、ハニカム型等の形状が好ましい。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガスを活性炭中を通過させながら排ガス中の硫黄酸化物を活性炭に吸着させ、この硫黄酸化物の吸着と並行して、洗浄水を前記活性炭中を通過させて吸着された前記硫黄酸化物を硫酸として前記活性炭から脱離させることを特徴とする排煙脱硫方法。

【請求項2】 前記活性炭から脱離された硫酸をpH5.0～8.0に調整した後に排水することを特徴とする請求項1記載の排煙脱硫方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排煙脱硫方法に関し、石油精製業、石油化学工業、食品化学工業、製塩業等の分野において利用できる。

## 【0002】

【背景技術及び発明が解決しようとする課題】 地球規模の環境問題として、近年、酸性雨の問題がクローズアップされている。酸性雨は、重油等を燃やした際の排ガス中の硫黄酸化物(SO<sub>2</sub>)に起因しており、酸性雨の問題解決を図るには、この硫黄酸化物の処理対策が必要になる。従来、硫黄酸化物を含む排ガスに対して活性炭を使用した脱硫方法が知られている。この脱硫方法では、一般的に吸着操作を乾式で行い、再生操作を水洗浄による湿式で行っている。通常、このシステムでは、5、6基の吸着塔を用い、30～40時間毎に吸着から再生に切り換えている。また、このシステムにおいては、活性炭の再生の際に得られた硫黄酸化物を硫酸として回収する方式が採られている。

【0003】 しかし、このシステムでは、多数の吸着塔が必要となって設備費が掛かっていた。また、乾式吸着法では、活性炭が経時に失活(劣化)するので、充分な脱硫率を確保するためには、空間速度を500～600hr<sup>-1</sup>程度と低くして、排ガスを活性炭と充分に接触させる必要があった。更に、大掛かりな硫酸濃縮装置、そしてこのための広い敷地が必要になるという難点を有している。加えて、硫黄酸化物を硫酸として回収しているため、多額の費用がかかっていた。なお、硫黄酸化物の吸着工程と活性炭の再生工程を別の場所で行う方式もあるが、そのための設備や敷地が必要であり、設備費の増加を招いている。

【0004】 一方、中小型の排煙脱硫装置においては、水酸化マグネシウムや酸化マグネシウムを使用した非再生式の排煙脱硫システムが普及しているが、このシステムでは排水のCOD規制値を守るために空気曝気を行ったり、酸化効果を維持するために吸収液中における亜硫酸塩の結晶の析出を防止したりする必要がある。そのために、従来、次のような手段が提案されている。例えば、①塩濃度の上限値の管理(または、吸収液の比重の上限値の管理)、②空気曝気水の吸収塔への還流、③吸収塔循環系の液溜め部における空気曝気、である。しか

2

し、いずれの方式にしても、付帯的な設備が必要になるため、建設費や敷地の面に加えて、設備の複雑さが問題となっている。そこで、本発明は、設備の簡素化を図ることができる排煙脱硫方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明に係る排煙脱硫方法は、排ガスを活性炭中を通過させながら排ガス中の硫黄酸化物を活性炭に吸着させ、この硫黄酸化物の吸着と並行して、洗浄水を前記活性炭中を通過させて吸着された前記硫黄酸化物を硫酸として前記活性炭から脱離させることを特徴とする。前記排ガスは、硫黄酸化物と共に水分と酸素が含まれたものである。このような排ガスが、活性炭と接触すると、硫黄酸化物が活性炭に物理的に吸着されるだけではなく、酸化や水和のような化学的変化を受けて硫酸が生成する。

【0006】 このような硫酸の生成と並行して、同じ活性炭において、生成された硫酸は、洗浄水によって活性炭から脱離するため、硫黄酸化物の吸着工程と硫酸の脱離による活性炭の再生工程とが同時に行われることになる。この結果、活性炭の経時的な失活が防止されるので、排ガスの空間速度を2,000hr<sup>-1</sup>以上に高めることが可能になる。このように本発明では、同じ活性炭において、吸着と脱離とを並行して行うため、再生は活性炭の表層部に留まる傾向がある。従って、この再生効率を高めるためには、活性炭の形状として、比表面積の大きなものを選択することが望ましい。例えば、三つ葉型に代表される多葉型、マカロニ型、ハニカム型等の形状が好ましい。

【0007】 また、本発明においては、前記活性炭から脱離された硫酸は、pH5.0～8.0に調整した後に排水する。このように活性炭から脱離された硫酸は、濃縮したりして回収しないため、そのための装置が不要であり、システムの簡略化が実現できる。本発明に基づく排煙脱硫装置は、吸着用の装置内に脱離用の装置を一体に組み込むことができ、これにより装置のコンパクト化が図れ、装置の設置面積も小さくできるようになる。

## 【0008】

【実施例】 先ず、図1を参照して本発明の一実施例に係る排煙脱硫方法において使用する排煙脱硫装置の構成を説明する。この排煙脱硫装置は、集塵装置11、この集塵装置11と第1の配管12を介して接続された吸着・脱離塔13、この吸着・脱離塔13と第2の配管14を介して接続された中和槽15、この中和槽15と第3の配管16を介して接続されたアルカリタンク17を備えて構成される。前記集塵装置11は、パックフィルターや電気集塵装置よりも、ダストを除去した排ガスを活性炭に供給するためのものである。

【0009】 前記第1の配管12の集塵装置11と吸着・脱離塔13間に、プロア18が設けられている。前記吸着・

脱離塔13は、その内部の上面近くに設けられた洗浄用新水散布用の第1のスプレーノズル19、この第1のスプレーノズル19の下に設けられた洗浄用循環液21散布用の第2のスプレーノズル22、この第2のスプレーノズル22の下に設けられた活性炭充填層23及び循環液21の液溜め部24を有している。前記活性炭充填層23に充填された活性炭は、多葉型、マカロニ型、ハニカム型等の比表面積の大きな形状を有するものである。

【0010】この吸着・脱離塔13でスプレーノズル19, 22による散水方式としたのは次の理由による。活性炭充填層23に洗浄水（洗浄用新水と洗浄用循環液21の両者を含む）が均一に散布されず、洗浄水の分散性が悪いと、活性炭の一部に再生不充分の領域が発生し、この領域を通過する排ガスは脱硫されないため、脱硫率が低下する。そこで、洗浄水による硫酸の脱離効果を高め、活性炭の再生効率を高めるために、活性炭充填層23に充分な量の洗浄水を供給すると共に、洗浄水が活性炭充填層23上に満遍なく行き渡るように洗浄水の分散性の良好なスプレーノズル19, 22による散水方式を採用する。

【0011】前記第1のスプレーノズル19には、洗浄用新水供給用の第4の配管25が接続され、この第4の配管25の途中にはバルブ26及びこのバルブ26の開閉を調節する流量計27が設けられている。前記液溜め部24には、液面計28が取り付けられている。煙突29が、この吸着・脱離塔13の側面部と接続されて設けられている。前記第2の配管14には、ポンプ31とバルブ32が設置されている。このバルブ32は、前記液面計28により開閉が調節される。この配管14は、その途中に第1の分岐管33が接続され、この第1の分岐管33は前記第2のスプレーノズル22と接続されて循環液21を循環させて洗浄用循環液21とするためのループを形成している。この第1の分岐管33の途中には、バルブ34及びこのバルブ34の開閉を調節するための流量計35が設けられている。

【0012】前記中和槽15の側面部には、排水用の第5の配管36が接続され、この第5の配管36の途中には、ポンプ31とフィルター37が設置されている。このフィルター37は、中和剤として軽焼マグネシア等の粉末状のアルカリ剤を用いた場合に生ずる未反応の懸濁物質を除去するためのものである。前記中和槽15内とアルカリタンク17内には、それぞれ攪拌翼38が取り付けられている。次に、この排煙脱硫装置を使用した本実施例に係る排煙脱硫方法を説明する。排ガスを集塵装置11内に導入し、ここでダストを除去した後、第1の配管12を通してプロア18により排ガスを吸着・脱離塔13の塔頂より塔13内に導入する。

【0013】この吸着・脱離塔13内において、排ガスは活性炭充填層23中を下降しながら通過して活性炭と接触し、排ガス中の硫黄酸化物は活性炭に物理的に吸着されると共に、酸化や水和のような化学的変化を受けて希硫酸が生成する。この希硫酸は液溜め部24に落下して循環

液21となる。そして、この硫黄酸化物の吸着と並行して、この活性炭充填層23において、第1のスプレーノズル19からの洗浄用新水及び第2のスプレーノズル22からの洗浄用循環液21の散布によって、生成した希硫酸は、活性炭から脱離して活性炭の再生が同時に行われる。脱硫された排ガスは、煙突29から系外に排出される。

【0014】吸着・脱離塔13の液溜め部24に溜まった循環液21は、第2の配管14及び第1の分岐管33を通じて前記第2のスプレーノズル22に戻され、洗浄用循環液21として再使用される。この際、洗浄用新水の洗浄用循環液21に対する混合割合を1/40より大きくし、しかも液溜め部24の循環液21の希硫酸濃度が300～30,000wtppm程度となるように、洗浄用新水と洗浄用循環液21との混合割合を調整する。これらの条件を外れると、脱硫率が低下することに加えて、洗浄用循環液21の希硫酸濃度が前記範囲より低いと新水の必要量が多くなって経済性に劣るようになり、一方前記範囲より高いと中和のためのアルカリが多量に必要となってやはり経済性に劣るようになる。

【0015】そして、液面計28の検知により、洗浄用新水として導入された分量に相当する分量の循環液21が第2の配管14を通じて中和槽15に送られる。この中和槽15には、軽焼マグネシア等を中和剤とするアルカリ液39がアルカリタンク17から供給されており、ここで循環液21の希硫酸がアルカリ液39で中和される。中和された廃液は、フィルター37を通じて排出される。

#### 【0016】実験例1

上記実施例において、下記の条件で排煙脱硫実験を行った。平均粒子径2mmの活性炭を充填した活性炭充填層（厚さ400mm、活性炭充填量3560g）23を吸着・脱離塔（直径150mm）13の前記所定位置に設け、この活性炭充填層23中にモデル排ガス（SO<sub>2</sub>濃度：250ppm、供給量：50Nm<sup>3</sup>/Hr）を下降させながら通過させてSO<sub>2</sub>を活性炭に吸着させた。ここで、活性炭は、破過状態に達するまでに0.177Nm<sup>3</sup>のSO<sub>2</sub>を吸着した。この時、活性炭の重量は、6374gに達した。この状態から、活性炭にモデル排ガス中のSO<sub>2</sub>を吸着させると同時に、この活性炭充填層23に洗浄用新水と洗浄用循環液21を洗浄水として下降させることにより、硫酸を活性炭から脱離させて活性炭の再生を行った。

【0017】本実験において、脱硫率は、85%以上を安定的に確保できた。ここで、破過状態後の再生開始時における再生液のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が18,000wtppmの状態においても、また洗浄用新水の割合が高い連続再生時における再生液のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が420wtppmの状態においても、COD源であるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度は、定量限界である20wtppm程度（JIS K 0120-40-1によれば100wtppm以下）であった。従って、本実施例に係る排煙脱硫方法によれば、循環液21の希硫酸濃度が通常のCOD規制値である25wtppmを優にクリアしているため、この循環液21を中和槽15で中和し

た後、懸濁物質をフィルター37で処理するだけで排水することができる。

【0018】実験例2

図2に示すように、上記実施例において、活性炭充填層23に散布される洗浄水の条件（洗浄用新水と洗浄用循環液21の割合）を変え、洗浄用循環液21を含まないで洗浄用新水だけの場合（△）、洗浄用循環液21を含み洗浄用新水が10 l/Hrの場合（△）、洗浄用循環液21を含み洗浄用新水が20 l/Hrの場合（○）、洗浄用循環液21を含み洗浄用新水が30 l/Hrの場合（□）についてそれぞれ脱硫率を測定した。この結果、いずれの場合も85%以上の脱硫率であり、高い脱硫率が得られることがわかる。

【0019】図2によれば、新水を10 l/Hr及び20 l/Hr含む場合の洗浄水の脱硫率を比べると、20 l/Hrを含む場合の方が10 l/Hrを含む場合より高く、新水の割合が高い程、高い脱硫率が得られるとも思われる。しかし、新水を30 l/Hrを含む場合の洗浄水の脱硫率は、新水が100%の場合と大差ないため、経済的観点から新水の使用量を少なくしようとするのであれば、上限は循環液21 300~400 lに対して30 l/Hr前後で充分である。従つ 20

て、新水の混合割合の好ましい範囲は、循環液21 300~400 lに対して20~30 l/Hr前後ということになる。

【0020】

【発明の効果】本発明に係る排煙脱硫方法によれば、設備の簡素化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

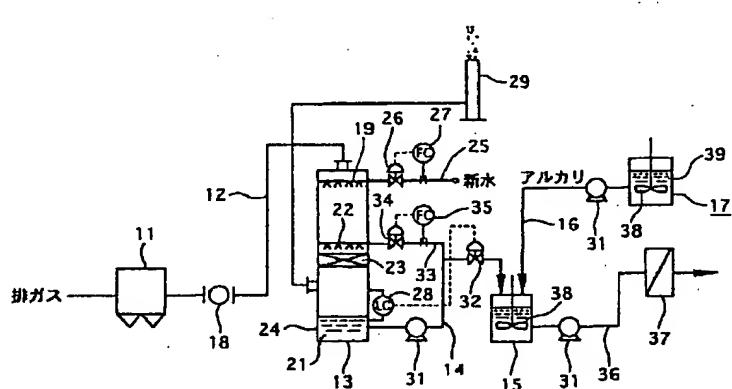
【図1】本発明の一実施例に係る排煙脱硫方法において使用する排煙脱硫装置の構成図である。

【図2】洗浄水（洗浄用新水と洗浄用循環液）の条件を10えた場合の脱硫率を測定したグラフである。

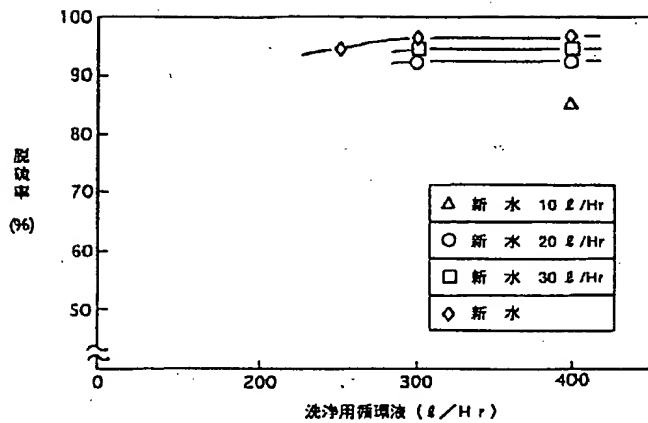
【符号の説明】

- 13 吸着・脱離塔
- 15 中和塔
- 17 アルカリタンク
- 19 第1のスプレーノズル
- 21 洗浄用循環液
- 22 第2のスプレーノズル
- 23 活性炭充填層
- 39 アルカリ液

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 小林 雅律

千葉県千葉市中央区新田町37番24号 出光  
エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 林 幹人

千葉県千葉市中央区新田町37番24号 出光  
エンジニアリング株式会社内